

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—62335

⑬Int. Cl.<sup>2</sup>  
A 61 K 7/13

識別記号 ⑭日本分類  
31 C 4

庁内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)5月19日  
7432—4 C

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑯ヒドロキシエトオキシ置換 $m$ -フェニレンジアミン組成物およびその染髪における用法

ノーウオーク・サリー・ドライ  
ブ10

⑰特 願 昭53—21700

⑱出 願 人 ブリストル・マイヤーズ・カン  
パニー

⑲出 願 昭53(1978)2月28日

アメリカ合衆国ニューヨーク州  
ニューヨーク・パーク・アベニ  
ュー345

優先権主張 ⑳1977年10月6日㉑米国(US)  
⑲839871

㉒発 明 者 アレキサンダー・ハラズ  
アメリカ合衆国コネチカット州

㉓代 理 人 弁理士 川瀬良治 外1名

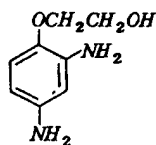
明 細 書

1. [発明の名称]

ヒドロキシエトオキシ置換 $m$ -フェニレンジアミン  
組成物およびその染髪における用法

2. [特許請求の範囲]

(1) 酸化剤の存在において互に反応して毛髪上に着色染料  
を形成するパラ成分と式:



で示される置換 $m$ -フェニレンジアミン又はその塩より成る  
メタ成分との染色有効量を含む酸化毛髪染料賦形剤より成る  
ことを特徴とする酸化染料組成物。

(2) 毛髪染料賦形剤が水性賦形剤である特許請求の範囲第  
1項に記載の組成物。

(3) 約8乃至11の範囲の $pH$ をもつ特許請求の範囲第2  
項に記載の組成物。

(4) 組成物の全重量を基準として約0.001乃至約3重量  
%のメタ成分を含む特許請求の範囲第3項に記載の組成物。

(5) 組成物の全重量を基準として約0.001乃至約5重量  
%のパラ成分を含む特許請求の範囲第4項に記載の組成物。

(6) パラ成分が $p$ -フェニレンジアミン、 $p$ -トルエンジ  
アミン、 $N, N$ -ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)- $p$ -フ  
エニレンジアミンおよび $p$ -アミノフェノールより成る群よ  
り選ばれたものである特許請求の範囲第5項に記載の組成物。

(7) パラ成分が $N, N$ -ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)  
- $p$ -フェニレンジアミンである特許請求の範囲第6項に記  
載の組成物。

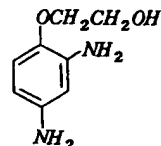
(8) パラ成分が式:

- *p*-フェニレンジアミン塩酸塩である特許請求の範囲第9

項に記載の組成物。

(1) 酸化剤の存在において互に反応して毛髪上に着色染料

を形成するパラ成分と式：



で示される置換 *m*-フェニレンジアミン又はその塩より成る  
メタ成分との染色有効量を含む酸化毛髪染料賦形剤より成る  
酸化染料組成物を酸化剤と混合し得た混合物の染色有効量を  
人の毛髪に適用しかつ上記混合物を毛髪と一定時間接触させ  
ておいて有効に染色することを特徴とする人の染色方法。

### 3. [ 発明の詳細な説明 ]

本発明はある種の置換された *m*-フェニレンジアミンを使  
用するケラチン繊維染色用の組成物並びに方法に関する。特

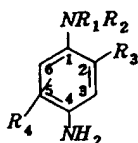
今や上記式 I をもつ化合物又はその塩類が酸化染料組成物  
のメタ成分として有効に使用出来ることが発見されたのであ  
る。得られた色合いは繰返し洗髪にも殆んど色変化なく適当  
な耐性をもちまた適当な応用範囲を与える。この発見の価値  
判断に関係なくサルモネラチフムリウムのある突然変異し  
易い種族に対し本質的に非-突然変異性であると分析された  
ことは興味あることである。

したがって本発明の目的はケラチン繊維染色用染料組成物、  
特に上記メタ成分を含む永久型毛髪染料組成物を提供すること  
にある。

更に本発明の目的は上記毛髪染料組成物を使うケラチン繊  
維の染色法、特に人の毛髪染色法を提供することにある。

本発明の更に詳細の目的は次の明細書により明白となるで  
あろう。

本発明の置換された *m*-フェニレンジアミン類は対応する

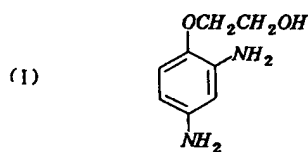


(式中  $R_1$  はアルキル又はヒドロキシアルキルを、 $R_2$  は  
水素又はヒドロキシアルキルを、 $R_3$  は水素、アルキル、  
アルコキシ又はハロゲンをそれぞれに表わしかつ  $R_4$  はベ  
ンゼン基上の残った位置の何れかを占める水素、アルキル、  
アルコキシ又はハロゲンを表わすが、但し  $R_3$  がアルキル、  
アルコキシ又はハロゲンである場合  $R_2$  は水素とした  
 $R_1, R_2, R_3$  又は  $R_4$  の少なくとも2個はハロゲン以外のもの  
とする。) で示されるものである特許請求の範囲第5項に記  
載の組成物。

(9) パラ成分をメタ成分と反応させて着色染料を形成させ  
得る酸化剤を含む特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

(10) パラ成分が *N, N*-ビス(2-ヒドロキシエチル)

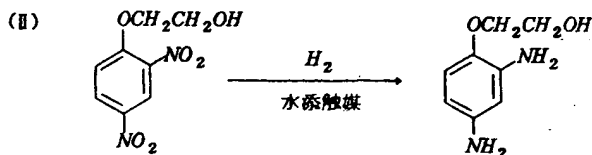
に本発明は人のかつら又は頭髪のいずれかの形の毛髪を式：



をもつ置換 *m*-フェニレンジアミン又はその塩類 (例えば  
 $HCl$ ,  $H_2SO_4$  塩類) 特にその無毒塩類を用いて染色する組  
成物並びに方法に関する。

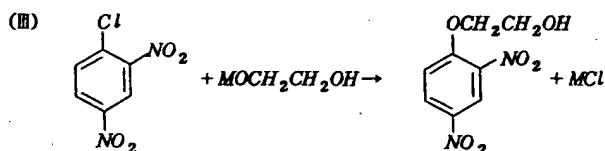
染色技術の現状においていわゆる酸化染料のみがあらゆる  
色合いの永久染色が出来ると知られている。特に永久染料は  
すべて各種の色合い、特に自然色を与える酸化染料組成物と  
して生成されている。これらの染料組成物は例えば芳香族ジ  
アミン類又はアミノフェノール類の様なパラ成分および例え  
ばトルエンジアミン、*m*-フェニレンジアミンの様なメタ成  
分の混合物として配合される。パラおよびメタ成分の混合物  
は過酸化水素の存在で毛髪上で反応し色を形成する。

ジニトロ化合物類の還元性水素添加によつて容易に製造出来る。これは次の式で示される：



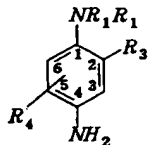
反応の出発物質(II)は2,4-ジニトロクロロベンゼンと適当するアルカリ金属アルコール、例えばカリウムエチラートの

反応によつて製造出来る。この反応は次の反応式によつて表わされる、但しMはアルカリ金属、例えばカリウムである：



毛染染料販売においては通常酸化染料を2部分に分けて売る：即ち第1は染料と染色助剤等の混合物（以後酸化染料濃厚液）であり第2は顔色剤である。濃厚液は製品を使用する

ニルアミン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、p-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノピリジン。特に興味あるのは式：



（式中 $R_1$ はアルキル又はヒドロキシアルキルを、 $R_2$ は水素又はヒドロキシアルキルを、 $R_3$ は水素又はヒドロキシアルキルをそれぞれ表わしかつ $R_4$ はベンゼン基の残りの位置のいずれかを占める水素、アルキル、アルコキシ又はハロゲンを表わし、但し $R_3$ がアルキル、アルコキシ又はハロゲンである場合は $R_2$ は水素でありまた $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 又は $R_4$ の少なくとも2個はハロゲン以外のものとする。）をもつ種類のバラ成分又はその無毒塩類である。この場合もまたアルキル基又はアルキル部分は炭素原子1乃至6をもちま

直前に顔色剤と混合するに適している。式Iをもつ上記化合物又はその塩類は酸化染料濃厚液中主としてメタ成分として使う様意図されている。この目的で使用する場合はこの化合物は望む色合い、他の成分の性質や濃度によつて染料濃厚液中種々濃度がちがつてもよい。しかし一般にその量は濃厚液重量を基準として0.001乃至約3重量％、好ましくは約0.01乃至約2.0重量％である。

上記染料濃厚液組成物は普通水性アルカリ性組成物で、式Iをもつメタ成分の他に少なくとも1種のバラ成分を含む。この濃厚液は任意に変成剤として染料中間体、ニトロ染料、石けん類、表面活性剤、糊糊剤、酸化防止剤および有機溶剤の様な成分を含んでもよい。更にこの濃厚液は溶液、流動性液、ペースト、クリーム又はゲルの様な種々の形をとり得る。

本発明に使用出来るバラ成分には次のものがある：p-トルエンジアミン、p-アミノフェノール、p-アミノジフェ

ニルアミン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、p-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノピリジン。特に興味あるのは式：

本発明の酸化染料濃厚液は上記メタ成分の他に他の変成染料中間体を含んでもよい。これにはm-アミノフェノール類、活性メチレン基をもつ化合物、フェノール類がある。m-アミノフェノール類はバラ成分と酸化性カップリングによりインドフェノール類又はインダミン類のいずれかをつくる。生成物は普通グアイオレット色をしており色合いを修正するに使われる。本発明で有用なアミノフェノール類には2,4-ジアミノフェノール、m-アミノフェノール、アミノレゾルシン、1,5-アミノヒドロキシナフタレンおよび1,8-アミノヒドロキシナフタレンがある。

活性メチレン基をもつ化合物もまた酸化的に活性化されたバラ成分と反応し得る。生成物は種々の形のイミノ化合物で黄色又は赤色である。本発明で使用出来る活性メチレン化

物には3-メチルピラゾロン-(5)、1-フェニル-3-メチルピラゾロン-(5)、1,3-ジメチルピラゾロン-(5)、アセト酢酸アニリド、ベンゾイルアセトトルイドおよびニコチノイルアセトアニリドがある。

更に他の酸化染料中間体、即ち酸化状態のもとで更に複雑な機構により着色生成物を生ずる変成剤を本発明の濃厚液に入れてもよい。これには自己-カップリングの1又は2又はパラ成分又は存在する他の中間体とのカップリングを含む。これらにはハイドロキノン、カテコール、1,5-ナフタレンジオール、o-フェニレンジアミン、o-アミノフェノールがある。

フェノール類は酸化剤の存在においてパラ成分と反応しインドフェノール類を生成する。これらは普通青又はヴァイオレット化合物であるが、レゾルシノール類はこの条件で黄又は褐色の化合物を生成する。レゾルシノールの反応から得た

クラミン酸。

本発明の酸化染料濃厚液のpHは一般にアルカリ性側、例えば8-11である。しかしこのpHは約9-10が好ましい。

染色濃厚液のpHを塩基性側に調整するにはどんなアルカリ化用剤でも使用出来る。水酸化アンモニウムは広い濃度範囲にわたり毒性の心配なく経済的であるから適當するアルカリ化用剤である。しかしアンモニアの代りに、又はそれと共にエチルアミン又はトリエチルアミンの様なアルキルアミン、又はモノエタノールアミン又はジエタノールアミンの様なアルコールアミンの様なアルカリ化用剤として適當する他のアンモニア誘導体も使用出来る。

本発明の濃厚液に石けん類も加えてもよい。例を挙げればラウリン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノレイン酸又はリシノレイン酸のナトリウム、アンモニウム

褐色は通常深い色合いをつくるに使われる。本発明の酸化染料濃厚液に有用なフェノール類にはピロガロール、レゾルシノール、ピロカテコールおよびアルファ-ナフトールがある。

上配酸化染料濃厚液に既に着色した染料、即ち顯色の為の酸化剤を必要としない染料を加えることがしばしば好ましい。

これらは一般に最終染色操作で自然色を得る為の配合目的で加える。この目的で使われる染料の1種はニトロ染料で、この成分は本明細書ではニトロ染料成分という。この目的に適したニトロ染料は従来多数知られている。本発明に有用であるニトロ染料の唯一の条件はその色が酸化される成分の最終顯色に使われる酸化剤によつて破壊されないことである。適當するニトロ染料には次のものがある：4-ニトロ-o-フェニレンジアミン、2-ニトロ-p-フェニレンジアミン、4-ニトロ-2-アミノフェノール、5-ニトロ-2-アミノフェノール、2-ニトロ-4-アミノフェノールおよびピ

又はカリウム塩がある。石けん類は酸化染料混合物の5乃至35重量%を入れてもよく、15乃至25%が好ましい。

本発明の組成物中に表面活性剤も有用である。これらは普通陰イオン性、非イオン性又は陽イオン性の水溶性表面活性剤でよい。種々の型の水溶性表面活性剤を例証すれば高級アルキルベンゼンズルフォネート類、アルキルナフタレンズルフォネート類、アルコール類およびポリ塩基酸類のズルフォネート類、タウレイト類、脂肪族アルコール硫酸塩類、分枝鎖又は第2アルコール類の硫酸塩類、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩化物類等がある。特定表面活性剤を挙げればラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエステル、ミリスチル硫酸塩、グリセリルモノステアリン酸塩、パルミチンメチルタウリンナトリウム塩、セチルビリジニウム塩化物、ラウリックジエタノールアミド、ポリオキシエチレンステアリン酸塩、ステアリルジメチルベンジ

ル塩化アンモニウム、ドデシルベンゼンズルフォン酸ナトリウム、ノニルナフタレンズルフォン酸ナトリウム、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム、*N*-メチル-*N*-オレイルタウリン酸ナトリウム、イソチオン酸ナトリウムのオレイン酸エステル、ドデシル硫酸ナトリウム、3,9-ジエチルトリデカノール-6-硫酸ナトリウム等がある。加える水溶性表面活性剤の量は組成物の約0.5乃至30重量%の広範囲に変えうるが、1-10%が好ましい。

水に溶けにくい染料中間体又は他の成分を溶解させる目的で酸化染料濃縮物に種々の有機溶剤も加えてもよい。一般に選ぶ溶剤は水と混和しうるまた皮膚に無害なもので、例えばエタノール、イソプロパノール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコール、モノエチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等がある。使う溶剤量は酸化染料混

約30乃至90%が好ましい。

本発明の染料濃厚液は水性組成物が好ましい。“水性組成物”とはこの場合一般的に意味で本発明における含水組成物を包含するとして使われる。これは水単独又は水性媒質に溶解又は分散する他の物質との混合の何れかの水性媒質中の染料溶液又は染料混合物を包含する。染料は媒質中にコロイド状態で分散していてもあるいは緊密にその中に混合していてもよい。

本発明の酸化染料混合物中に混入出来る種々の他の変成剤、酸化防止剤、アルカリ化用剤および他の助剤についてはニューヨーク州インターサイエンスパブリッシャー社のサガリン著“*Cosmetics, Science and Technology*”(1957)505-507ページが参考となる。本発明の水性組成物は種々の形をとる。故にそれらは濃厚又は稀薄流動性液体、ペースト、クリーム、ゲル等である。

合物の1乃至40%に変えうるが、5乃至30%が好ましい。

糊剤も本発明の染料濃厚液に混合出来る。この関係で例を挙げればアルギン酸ナトリウム又はアラビアゴム又はメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズの様なセルロース誘導体、又はポリアクリル酸ナトリウム塩の様なアクリル系重合体又はベントナイトの様な無機糊剤がある。加える場合の糊剤量は約0.5%から5%迄に広く変えうるが約0.5乃至3重量%が好ましい。

本発明の酸化染料濃厚液中に酸化防止剤を使うことも便利である。この例としては亜硫酸ナトリウム、チオグリコール酸、ヒドロ亜硫酸ナトリウムおよびアスコルビン酸がある。本酸化染料混合物に含み得る酸化防止剤量は普通酸化染料混合物全重量を基準として約0.5乃至1重量%の範囲でよい。

水は通常本濃厚液の主要成分であり殆んど他の添加剤量によつて変わる。故に含水量は20%程度に小さくてもよいが

本発明の酸化染料濃厚液に含まれる種々の成分をまとめれば次表のとおりである。パーセントは酸化染料濃厚液全重量を基準とした重量%である。

表 I		
成 分	一般重量%	好ましい重量%
バラ成分	約0.001-約5	約0.01-約3.5
新規メタ成分	約0.001-約3.0	約0.01-約2.0
他の酸化染料中間体	約0-約4	約0.1-約2
ニトロ染料	約0-約3	約0.1-約2
石けん	約0-約35	約15-約25
表面活性剤	約0-約30	約1-約10
糊剤	約0-約5.0	約0.05-約3
酸化防止剤	約0-約1.0	約0.05-約1
有機溶剤	約0-約40	約5-約30
水を加えて	合計 100	合計 100
アルカリ化用剤によるpH	約8-約11	約9-約10

本発明の上記酸化染料濃厚液は反応させて着色生成物とするに必要な酸化剤を含む普通の酸化染料“顔色剤”と共に使うことを意図している。この目的に有用な代表的顔色剤は過酸化水素水溶液（例えば 5-12%）又は更に顔色剤の 2 乃至 10 重量%のノニルフエノールポリエチレングリコール、又はラウリルアルコールポリエチレングリコール等を含む高粘度クリーム又は尿素過酸化物又はメラミン過酸化物の様な結晶性過酸化物がある。

上記顔色剤の使用量は上記酸化染料組成物の量と混合する。普通使う顔色剤量は中間体を酸化するに要する量より遙かに過剰で、選んだ顔色剤の形と濃度による。混合物はよく振とうし毛髪に用いる。それは頭全体にシャンプーとして用いてもよく、また毛根の様な毛髪の一部に用いあとで髪を梳いてもよい。混合物を頭上に一定時間留めておいた後洗髪除去する。普通用いる時間は 20 乃至 30 分であるが、10 乃至

60 分間用いてもよい。

特開 昭54-62335 (6)

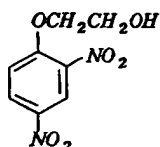
本発明組成物の 1 用法は酸化染料混合物を適当な推進剤の圧力のもとでエアロジル容器から分散させる方法である。出来た泡は顔色剤、一般に過酸化水素溶液と混合され上のおり毛髪に用いられる。

次の実施例は本発明を例証するものである。しかしこれによつて本発明が限定されるものではないのである。実施例中 フォームオル A は *N, N*-ビス(2-ヒドロキシエチル)-リノールアミドを、また トリトン X-15 はポリオキシエチレン(1)オクチルフェニルエーテルを、イゲバル CO-430 はポリオキシエチレン(4)ノニルフエニルエーテルを、デキストロール は硫酸塩化植物油を、また ソルラン C-24 はポリオキシエチレン(4)コレステロールエーテルをそれぞれ表わす。

#### 実施例 1

1-ヒドロキシエトキシ-2,4-ジニトロベンゼンの製

造



加熱器、攪拌器、水トラップおよび逆流凝縮器付 1000 ml 反応フラスコにエチレングリコール 400 ml と KOH 11.2 g を入れた。内容物を加熱し KOH をとこした後ベンゼン 100 ml を加え、フラスコ中の水を留出させた後加熱を中止した。フラスコ内容物を攪拌しながら 2,4-ジニトロクロロベンゼン 4.05 g を 30 分にわたり加えた。反応混合物を一夜放置した後真空下で乾燥し生成物 3.130 g を回収し硫酸上デシケーター中で乾燥した。乾燥物質の融点 100-102°C で分析次のとおりであつた。

$C_8H_8N_2O_6$  に対する分析直%:

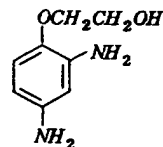
計算値: C, 42.10; N, 12.23; H, 3.51.

測定値: C, 42.30; N, 11.70; H, 3.37.

#### 実施例 2

エチレングリコールの 2,4-ジアミノフェニルエーテルの製

造



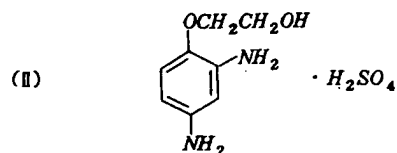
パール水素添加びんに 1-ヒドロキシ-2,4-ジニトロベンゼン 1.4 g、炭素上 5% 白金を含む水添触媒 1 g およびエタノール 200 ml を入れ水素 20 ポンドが吸収される迄水素をバブルさせた。次いで反応混合物を熱い内圧下で蒸留を回収した。蒸留に塩化水素ガスをバブルさせて飽和せると生成物が沈澱した。これを真空下で乾燥し生成物 9.5 g を得た。生成物はエチレングリコールの 2,4-ジアミノフェニルエーテル塩酸塩で分析して次の結果を得た。

$C_8H_{12}N_2O_2 \cdot 2HCl$  に対する分析直%:

計算値: C, 38.83; H, 5.80; N, 11.61; Cl, 29.46

測定値: C, 39.83; H, 5.97; N, 11.57; Cl, 28.47。

メタ成分として下記化合物Ⅱを用いて染色を行なった。



下記配合の染料を用いた:

物 質	重 量 %		
	実施例 3	実施例 4	実施例 5
オレイン酸	5	5	15.0
イソプロパノール	20	20	9.2
水酸化アンモニウム	6	6	9.0
亜硫酸ナトリウム	0.2	0.2	0.2
カルビトール (25%エチレングリコール)	—	—	5.0
フォームオル A	—	—	2.0
プロピレングリコール	—	—	5.0
トリトン X-15	—	—	6.0

イゲパール CO-430	—	—	3.0
デキストロール	—	—	4.0
ソルラン C-24	—	—	1.0
フラグランス	—	—	0.4
エリスロビン酸	—	—	0.2
EDTA	—	—	0.1
p-フェニレンジアミン	0.2	—	0.2
ビス-ヒドロキシエチル-p -フェニレンジアミン	—	0.2	—
化合物 Ⅱ	0.493	0.493	0.8
水を加え合計	100	100	100

上記各配合を等量の6%過酸化水素と混合しグレイ毛髪お

よび漂白毛髪に用い20分間処理した。結果を次に示す。

染料配合	グレイ毛髪の色	漂白毛髪の色
実施例 3	青バイオレット	濃い青バイオレット
4	明るい青緑	濃い青
5	青バイオレット	濃い青バイオレット